

УДК 546.261+621.357.1+669.1+669.2/8

**МАЛИШЕВ Віктор Володимирович** <sup>(1,2)</sup>, професор, доктор технічних наук  
**ШАХНІН Дмитро Борисович** <sup>(1,2)</sup>, доцент, кандидат хімічних наук  
**КОСЕНКО Вікторія Миколаївна** <sup>(3)</sup>, доцент, кандидат технічних наук  
**ВОДЕННІКОВА Оксана Сергіївна** <sup>(3)</sup>, доцент, кандидат технічних наук  
**КАРПЕНКО Ганна Володимирівна** <sup>(3)</sup>, асистент  
**ГОЛЄВ Євген Олександрович** <sup>(3)</sup>, аспірант

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ СПОСОБИ УПРАВЛІННЯ СТРУКТУРОЮ ПОКРИТТЯ У ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛІБДАТНИХ РОЗПЛАВАХ

<sup>(1)</sup> Університет «Україна», м. Київ

<sup>(2)</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАНУ, м. Київ

<sup>(3)</sup> Запорізька державна інженерна академія

Експериментально підібрано способи управління (склад атмосфери над електролітичною ванною, застосування нестационарних струмових режимів, умови та параметри електролізу) структурою молібденових і вольфрамових покриттів у вольфраматно-молібдатних розплавах.

Ключові слова: молібден, вольфрам, покриття, структура, атмосфера, режим електролізу, умови електролізу

*Вступ.* Раніше [1,2] було встановлено, що молібденові та вольфрамові осади, які одержано електролізом вольфраматно-молібдатних розплавів, мають велику кристалічну структуру. Внаслідок цього вже за товщини 100-200 мкм осади стають шорсткими. В літературі [3-5] відомо способи управління структурою покриттів під час ведення електролізу водних або розплавлених електролітів. Аналіз літературних даних показує, що найбільш ефективними для йонних розплавів є змінювання складу атмосфери над електролітичною ванною, застосування нестационарних струмових режимів ведення електролізу, змінювання умов і параметрів електролізу (матеріалу катоду, складу електроліту, температури електролізу, катодної щільності струму, тривалості електролізу, реверсного режиму електроосадження).

*Мета роботи* – експериментально підтвердити можливість і визначити способи управління структурою покриттів молібдену та вольфраму у вольфраматно-молібдатних розплавах.

*Методика експерименту.* Експерименти виконували в герметичному металевому електролізері. Електролітами служили розплавлені суміші  $Na_2WO_4$  - 3 мол. %  $MoO_3$ ,  $Na_2WO_4$  - 5 мол. %  $WO_3$ ,  $Na_2WO_4$  -  $Li_2WO_4$  - 10 мол. %  $WO_3$ . Осадження досліджували металографічним методом. Розміри зерен вимірювали на поперечному перерізі шліфу за допомогою мікроскопів «МІМ-8М» і «Hitachi 800» на відстані 40-50 мкм від основи. Мікротвердість також визначали на поперечному перерізі шліфу приладом ПМТ-3 за навантаженням

на індентор 100 г. Текстуру осадів вивчали за допомогою рентгенівської установки «ДРОН-4» і дифрактометра «Rigaku RA». Огранювання їх поверхні визначали оптико-гоніометричним методом [6].

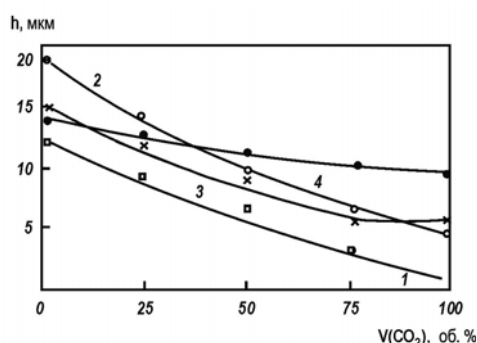
*Результати та їх обговорення.*

1. *Змінювання складу атмосфери над електролітичною ванною.* Заміна повітряної атмосфери на інертну (аргон) практично не впливає на структуру та розміри зерен осадів. У обох випадках осади не є текстурованими або мають дуже слабку текстуру <111>. Єдиною відмінністю є гладші грані зерен поверхні у ванні з атмосферою інертного газу. Таку схожість структур можна пояснити так: у рівноважному з металевим молібденом (вольфрамом) розплаві важкотопкий метал є присутнім у вигляді кисневмісних аніонів з найвищим ступенем окиснення та розчинність кисню у вольфраматно-молібдатних розплавах є малою. Тому заміна повітря на аргон не привносить до розплаву нових компонентів і практично не впливає на вихід за струмом.

Уведення діоксиду вуглецю ( $CO_2$ ) в атмосферу над ванною призводить до здрібнення зерен молібденових і вольфрамових осадів (див. табл. 1). Зерна в них стають значно дрібнішими (рис. 1). Підвищення парціального тиску  $CO_2$  під час електролізу розплаву  $Na_2WO_4$  -  $Li_2WO_4$  - 10 мол. %  $WO_3$  за температури 1023 К призводить до переродження порошкових осадів у вольфрамові та співосадження порошків вуглецю на катоді.

**Таблиця 1** – Вплив умов електролізу на структуру осадів молібдену та вольфраму (товщина - 100-150 мкм)

$T, K$	$i_k, A/cm^2$	$CO_2, об. \%$	Текстура	Розмір зерна, мкм	Характеристика осаду
Електроліт $Na_2WO_4-3$ моль. % $MoO_3$					
1123	0,05	0	<111>	-	Дендрити на ребрах
1123	0,05	25	не має	-	Дендритні зростки
1123	0,05	50	не має	-	Порошок $Mo$ і $C$
1173	0,05	0	<111>	14,3	Відсутність дендритів
1173	0,05	25	<111>	12,6	Дендритні зростки
1173	0,05	50	не має	10,9	Порошок $Mo$ і $C$
Електроліт $Na_2WO_4-5$ моль. % $WO_3$					
1173	0,10	0	<111>	14,7	Дендритні зростки
1173	0,10	25	не має	12,3	Шишковаті дендрити
1173	0,10	50	<100>	10,1	Рівномірний осад
1173	0,10	100	не має	5,2	Рівномірний осад
Електроліт $LiNaWO_4-10$ моль. % $WO_3$					
1073	0,10	0	<111>	17,3	Дендрити на ребрах
1073	0,10	25	не має	13,6	Дендритні зростки
1073	0,10	50	<211>	9,1	Рівномірний осад
1073	0,10	100	не має	2,5	Рівномірний осад
1173	0,05	0	не має	13,3	Невеликі дендрити
1073	0,05	25	<100>	9,6	Рівномірний осад
1073	0,05	50	<100>	7,8	Рівномірний осад
1073	0,05	100	<100>	1,5	Рівномірний осад

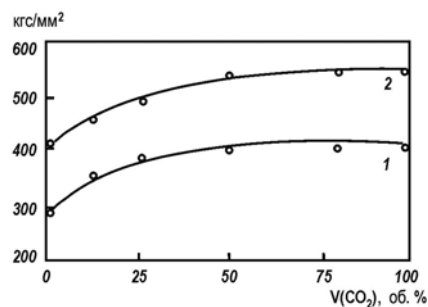


**Рисунок 1** – Залежність розміру зерна осадів молібдену та вольфраму від вмісту  $CO_2$  над розплавом: 1 -  $Li, Na|WO_4-10$  моль. %  $WO_3$ ;  $T = 1173 K$ ;  $i = 0,05 A/cm^2$ ; 2 -  $Li, Na|WO_4-10$  моль. %  $WO_3$ ;  $i = 0,10 A/cm^2$ ; 3 -  $Na_2WO_4-5$  моль. %  $WO_3$ ;  $i = 0,10 A/cm^2$ ; 4 -  $Na_2WO_4-3$  моль. %  $MoO_3$ ;  $T = 1173 K$ ;  $i = 0,05 A/cm^2$

Підвищення температури знижує вплив  $CO_2$  і за  $1173 K$  суцільні осад молібдену та вольфраму було одержано за атмосфери над ванною, що містить до  $100 \%$  об.  $CO_2$ . Проте, за цієї температури з розплаву  $Na_2WO_4-WO_3$  вуглець на катоді (до  $1,0$  мас. %) виділяється за атмосфери, що містить  $25$  об. %  $CO_2$ . Ймовірно, це пов'язано з більшою «основністю» розплаву, що містить вольфрамат натрію. Активність йонів кисню в ньому за однієї й тієї ж концентрації  $WO_3$  вище, ніж у розплаві  $Na_2WO_4-Li_2WO_4$ .

Оскільки у реакції відновлення дівольфрату йону:  $W_2O_7^{2-} + 12e \Rightarrow 2W + 7O^{2-}$  на один утворений йон  $O^{2-}$  витрачається  $12/7$  електрона, а в реакції відновлення  $CO_2$ :  $CO_2 + 4e \Rightarrow C + 2O^{2-}$  – два електрони, то підвищення активності йонів  $O^{2-}$  у розплаві спричинює менше зсування потенціалу виділення вуглецю в негативну область, ніж потенціалу виділення вольфраму.

Це, в свою чергу, сприяє осадженню вуглецю на катоді. Співосаджуваний вуглець є пасиватором, що блокує зростання зерен та здрибнення осаду. Суцільні осад молібдену (вольфраму) мають стовпчасту структуру (навіть за  $60-70$  об. %  $CO_2$  над ванною). Мікротвердість осадів зростає під час уведення діоксиду вуглецю до атмосфери над ванною (рис. 2).



**Рисунок 2** – Залежність мікротвердості осадів молібдену та вольфраму від вмісту  $CO_2$  над розплавом: 1 -  $Na_2WO_4-3$  моль. %  $MoO_3$ ;  $T = 1173 K$ ;  $i = 0,05 A/cm^2$ ; 2 -  $Na_2WO_4-5$  моль. %  $WO_3$ ;  $i = 0,05 A/cm^2$

У хлоридних розплавах пасиватором є не лише вуглець, але і йони кисню  $O^{2-}$ , що утворюються під час відновлення  $CO_2$  та взаємодіють з йонами важкотопкого металу з утворенням оксикайонів, які, відновлюючись на катоді до нижчих оксидів, разом з вуглецем включаються до катодного осаду.

Введення  $CO_2$  в атмосферу над вольфраматно-молібдатними ваннами змінює структуру поверхні та текстуру осадів. Наприклад, за температури 1123 К (особливо це помітно за температури 1273 К) і 10-40 об. %  $CO_2$  зерна в осадах набувають переважно орієнтації з віссю  $\langle 100 \rangle$ , що є перпендикулярною основі. Подрібнення структури осадів за дією атмосфери  $CO_2$  дозволяє одержати осади молібдену або вольфраму товщиною близько 1,0-1,5 мм.

2. *Застосування нестаціонарних струмкових режимів.* Окрім створення атмосфери діоксиду вуглецю над електролізною ванною, одним із способів зменшення розмірів зерен є накладення імпульсів струму на початку електролізу або протягом його здійснення [3,5]. Електроосадження виконували за температури 1173 К із розплавів  $Na_2WO_4$ -3 моль. %  $MoO_3$  і  $Na_2WO_4$ -5 моль. %  $WO_3$ . Як основу застосовували нікелеві пластини. Імпульси струму задавали спеціальним генератором прямокутних імпульсів. Катодна щільність постійного струму в усіх експериментах становила  $7,5 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>.

Якщо електроліз починати з катодного імпульсу, в осаді утворюються більш дрібні зерна. Наприклад, за амплітуди імпульсу 30 А/см<sup>2</sup> та його тривалості 40-50 мс їх розмір зменшується з 10-14 до 3-5 мкм. Зменшенням розміру зерен пояснюється незначне збільшення мікротвердості осаду: з 220 до 280 кГ/мм<sup>2</sup> для молібдену і з 380 до 440 кГ/мм<sup>2</sup> – для вольфраму.

Рентгенівські дослідження показали, що початкові імпульси із значенням до 30 А/см<sup>2</sup> не впливають на орієнтацію осаду. Незалежно від початкового імпульсу молібденові та вольфрамові осади мали текстуру  $\langle 110 \rangle$ . За накладенням імпульсів струму  $\sim 30$  А/см<sup>2</sup> під час електролізу зростає лише дефектність шарів, яка зумовлена утворенням нових зародків металу на кожному зерні осаду. Під час накладення імпульсів струму з амплітудою понад 50 А/см<sup>2</sup> осади перероджуються на губчасті та слабо зчеплені з основою. Це є характерним для умов практично повного збіднення прикатодного шару електроліту дімолібдат- і дівольфрамат-йонами. Тип осаду можна пояснити вторинним відновленням йонів  $M_2O_7^{2-}$  атомами натрію, що виділяються

на катоді за первинною реакцією та дифундують від нього.

3. *Вплив умов і параметрів електролізу на склад і структуру покриття.* Для прикладної електрохімії зручно використовувати дешеві, неагресивні, негігроскопічні розчинники, якими є еквімолярні суміші  $KCl-NaCl$  і  $NaCl-Na_3AlF_6$ . Перевага цих ванн – стійкість на повітрі, сумісність з оксидом алюмінію (алунд, корунд) і конструкційними матеріалами електролізера, що дозволяє працювати у відкритих електролізерах з розчинним вольфрамовим (молібденовим) анодом, порівняльна екологічна чистота. Завдяки зв'язуванню важкотопкого металу в міцні комплекси, він стає менш благородним і зазвичай осаджується на графіт, мідь і нікель. На сталеві зразки з цих розплавів осідають незчеплені покриття.

Вольфрамат та молібдати лужних і лужноземельних металів є типовими йонними рідинами: термічно стійкими, мають порівняно невисокі температури плавлення (наприклад, для найвикористовуваніших у високотемпературній електрохімії вольфрамату та молібдату натрію вони становлять 971 і 960 К) і в'язкість (8,36 і 5,35 мН/см<sup>2</sup> за 1000 К), досить високі значення щільності (3,61-3,85 і 2,57-2,81 г/см<sup>3</sup>), питомої електропровідності (0,84 і 0,71 Ом м<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> за 1073 К) і потенціалів розкладу (1,53 і 1,39 В за 1000 К відповідно) [6,7]. Такі властивості згаданих електролітів є важливими для електроосадження важкотопких металів та їх сплавів. У роботі [5] показана можливість електровиділення вольфраму з вольфраматних боро-, фосфоро- та сірковмісних розплавів. З вивчених нами акцепторів кисневих йонів найтехнологічнішими є оксид бору, метафосфат і піросульфат натрію. Такі розплави мають усі переваги, що і галогенідно-оксидні. Окрім цього, в них можливе нанесення покриття на різні сталі. Також показано, що у галогенідно-оксидних  $KCl-NaCl-Na_2WO_4-NaPO_3$ ,  $NaCl-Na_3AlF_6-Na_2WO_4-(WO_3)$  і оксидних розплавах  $Na_2WO_4-B_2O_3$ ,  $Na_2WO_4-NaPO_3$  і  $Na_2WO_4-Na_2S_2O_7$  можливе здійснення багатоелектронних рівноваг і процесів, а також електровиділення вольфраму з його дімерних форм. Такі ж закономірності повною мірою стосуються й аналогічних молібденовмісних розплавів і електровиділення молібдену. Особливо слід відмітити, що за певної основності розплаву існує електродна рівновага за участі шести електронів між металевим вольфрамом (молібденом) та його дімерними формами. Одержані нами раніше результати послужили основою для розробки процесів електроосадження вольфрамових (молібденових) покриття. Отже, цікаво було порівняти

вибрані нами галогенідно-оксидні й оксидні розплави за осадженням покриття.

3.1. Умови осадження покриття на різноманітні основи. Умовою доброго зчеплення покриття з основою є більш позитивний потенціал корозії порівняно з потенціалом осадження. Тому для оцінки можливості нанесення вольфрамових по-

криття на різні основи було виміряно стаціонарні потенціали міді, нікелю, сталі 3, неіржавкої сталі та титану в обраних електролітах відносно напівелементів  $KCl-NaCl-2,5$  мол. %  $PbCl_2 | Pb, NaCl - 5$  мол. %  $Na_2WO_4 | O_2, Pt$  і  $Na_2WO_4-20$  мол. %  $WO_3 | O_2, Pt$  (табл. 2).

**Таблиця 2** – Потенціали вільної корозії ( $E_k$ ) міді, нікелю, сталі 3, неіржавкої сталі та осадження вольфраму ( $E_0$ ) в галогенідно-оксидних і оксидних розплавах

Склад розплаву осадження, мол. %	Потенціал вільної корозії, $E_k$ , В				$E_0$ , В
	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	Ст. 3	30ХГА	
$KCl-NaCl-2,5Na_2WO_4-0,35NaPO_3$	-0,13...0,15	-0,25...0,27	-0,49...0,51	-0,55...0,57	-0,31...0,42
$NaCl-Na_3AlF_6-10,0Na_2WO_4$	-0,49...0,54	-0,51...0,55	-0,78...0,81	-0,75...0,79	-0,65
$Na_2WO_4-5,0B_2O_3$	-1,08...1,12	-1,17...1,22	-1,31...1,35	-1,30...1,31	-1,50
$K_2WO_4-Na_2WO_4-5,0B_2O_3$	-0,99...1,03	-1,07...1,10	-1,24...1,26	-1,23...1,26	-1,40...1,65
$Na_2WO_4-5,0NaPO_3$	-0,85...0,87	-0,89...0,91	-1,07...1,11	-1,02...1,05	-1,20...1,35
$Na_2WO_4-7,5Na_2S_2O_7$	-1,09...1,11	-1,09...1,17	-1,30...1,34	-1,29...1,33	-1,50...1,75

Потенціал осадження вольфраму є значно електронегативнішим за потенціал корозії міді та нікелю у розплавах  $KCl-NaCl-Na_2WO_4-NaPO_3$  і  $NaCl-Na_3AlF_6-Na_2WO_4$ , що обумовлює можливість успішного покриття. На сталях з цих розплавів осаджується незчеплений порошок. У розплавах  $Na_2WO_4-B_2O_3$ ,  $Na_2WO_4-NaPO_3$  і  $Na_2WO_4-Na_2S_2O_7$  стаціонарні потенціали всіх електродів значно електропозитивніше за потенціал осадження вольфраму та на них утворюється зчеплене покриття. Такі ж закономірності повною мірою стосуються аналогічних молібденовмісних розплавів та електроосадження молібдену.

Стаціонарні потенціали титану у всіх розплавах не встановлюються через інтенсивне розчинення кисню в поверхневому шарі електрода. Тому перед осадженням вольфраму поверхню титану міднили або нікелювали. Вольфрамові покриття електроосаджували з галогенідно-оксидних  $KCl-NaCl-Na_2WO_4-NaPO_3$ ,  $NaCl-Na_3AlF_6-Na_2WO_4-(WO_3)$  і оксидних  $Na_2WO_4-B_2O_3$ ,  $Na_2WO_4-NaPO_3$  та  $Na_2WO_4-Na_2S_2O_7$  електролітів. Вивчали вплив змінювання концентрацій вольфраму, акцепторів кисневих йонів, температури, катодної щільності струму, тривалості електролізу на склад і структуру катодних осадів та підбрали оптимальні параметри реверсивного режиму осадження. Електрод порівняння в галогенідно-оксидних розплавах –  $KCl-NaCl-2,5$  мол. %  $PbCl_2$  і  $T = 1023$  К, оксидних розплавах –  $Na_2WO_4-0,2WO_3|O_2,Pt$  і  $T = 1173$  К.

3.2. Вплив концентрацій вольфраму й акцепторів кисневих йонів. Вольфрамові покриття у розплаві  $KCl-NaCl-Na_2WO_4-NaPO_3$  утворюються, якщо виконується співвідношення  $0,02 < [PO_3^-]/[WO_4^{2-}] < 0,18$ . За концентрації  $Na_2WO_4$  менше ніж 1,0 мол. % у незчепленому осаді виявлено домішки фосфідів, за концентрацій понад 10 мол. % – на дифрактограмах виявлено оксиди вольфраму. За концентрацій метафосфату, що перевищують  $[PO_3^-]/[WO_4^{2-}] \geq 0,18$  виділяються вольфрам і його фосфіди, але зчеплене покриття не утворюється. Вольфрамові покриття у розплаві  $NaCl-Na_3AlF_6-Na_2WO_4$  утворюються за концентрації вольфраму натрію 1-15 мол. %. За значної концентрації починається осадження діоксиду вольфраму та вольфрамової бронзи. З електроліту  $Na_2WO_4-B_2O_3$  вольфрам осаджується, якщо концентрація оксиду бору не перевищує 10 мол. %. За більшої його концентрації на дифрактограмах виявлено оксиди вольфраму та бронзи. Вольфрамові покриття в розплаві  $Na_2WO_4-NaPO_3$  утворюються за концентрації метафосфату 0,5-15,0 мол. %. За великої концентрації поряд з вольфрамом осаджуються його бронзи та осад швидко переростає в дендрити. З електроліту  $Na_2WO_4-Na_2S_2O_7$  вольфрам осаджується, якщо концентрація становить 2,5-12,5 мол. %. За великої концентрації  $Na_2S_2O_7$  поряд з вольфрамом осаджуються його діоксид і сульфід.

3.3. Вплив температури електролізу. Суцільні вольфрамові покриття з галогенідно-оксидних електролітів одержано за температури 973-1073 К і щіль-

ності струму до  $0,25 \text{ A/cm}^2$ . За вищої температури розплав стає термічно нестійким і леткішим. За температури нижче ніж  $973 \text{ K}$  можна одержати шари вольфраму до  $5 \text{ мкм}$  та осаді швидко перероджуються на порошок. За щільності струму понад  $0,25 \text{ A/cm}^2$  утворюються дисперсні вольфрамові порошки.

Суцільні вольфрамові покриття з оксидних електродів одержано за температури  $1023\text{-}1123 \text{ K}$  і щільності струму до  $0,40 \text{ A/cm}^2$ . За температури нижче ніж  $1023 \text{ K}$  можна одержати шари вольфраму товщиною до  $15\text{-}20 \text{ мкм}$ . За щільності струму понад  $0,40 \text{ A/cm}^2$  утворюються високодисперсні порошкові осаді вольфраму з питомою поверхнею до  $40\text{-}50 \text{ м}^2/\text{г}$ .

3.4. *Вплив катодної щільності струму та тривалості електролізу.* Вивчення впливу катодної щільності струму та тривалості електролізу, підбирання параметрів реверсного режиму осадження здійснювали для електролітів  $\text{KCl-NaCl-}2,5 \text{ моль. \% Na}_2\text{WO}_4\text{-}0,35 \text{ моль. \% NaPO}_3$ ,  $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6\text{-}7,5 \text{ моль. \% Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}5 \text{ моль. \% NaPO}_3$  і  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}5 \text{ моль. \% Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Зчеплені суцільні безпористі покриття з цих електролітів одержано за температури  $923\text{-}1173 \text{ K}$  і щільності струму  $0,01\text{-}0,15$  і  $0,03\text{-}0,25 \text{ A/cm}^2$  для галогенідно-оксидних та оксидних систем відповідно. Розмір кристалітів у осаді зменшується із збільшенням щільності струму. Проте за щільності струму понад  $0,25 \text{ A/cm}^2$  спостерігається значне збільшення зерен, що супроводжується підвищенням амплітуди шорсткості. Це призводить до переродження осаду на дендрити. За щільності струму менше ніж  $0,025 \text{ A/cm}^2$  швидкість корозії основи перевищує швидкість осадження вольфраму та зчеплене покриття не утворюється. Швидкість осадження вольфраму в досліджуваному інтервалі щільності струму становить  $5\text{-}15 \text{ мкм/год}$  для галогенідно-оксидних електролітів і  $20\text{-}45 \text{ мкм/год}$ . для оксидних. Вихід за струмом вольфраму у вигляді покриття становить відповідно до  $60$  і  $95 \%$  (рис. 3). Залежності товщини покриття та виходу за струмом вольфраму у вигляді покриття подано на рис. 4. Із зростанням тривалості електролізу вихід за струмом зменшується.

Особливості впливу концентрацій молібдату й акцепторів кисневих йонів, температури електролізу, катодної щільності струму та тривалості осадження повною мірою відносяться і до електроосадження молібденових покриття.

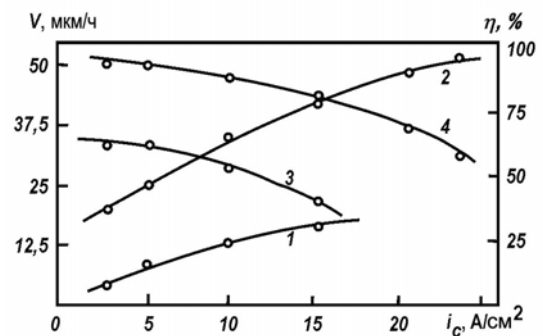


Рисунок 3 – Залежність швидкості осадження вольфрамового покриття (1,2) і його виходу за струмом (3,4) на зразках міді від густини струму: 1,3 - галогенідно-оксидний електроліт  $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6\text{-}10 \text{ моль. \% Na}_2\text{WO}_4$ ; 2,4 - оксидний електроліт  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}5 \text{ моль. \% B}_2\text{O}_3$

З галогенідно-оксидного електроліту одержано зчеплені суцільні вольфрамові та молібденові покриття на нікелі, міді, графіті, вольфрамі та молібдені. В оксидних розплавах до цих основ додаються сталі Ст.3, 15X, Ст.45, 40X, 30 ХГА, інструментальні сталі У7, У10, Р6М5, тверді сплави ВК6, ВК20, міднений та нікельований титан.

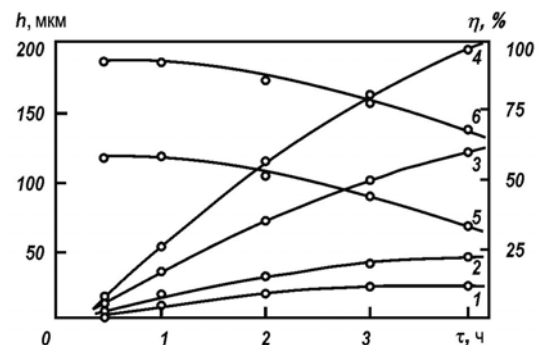


Рисунок 4 – Залежність товщини вольфрамового покриття (1-4) і його виходу за струмом (5,6) на нікелевих зразках від тривалості електролізу: 1 -  $0,025 \text{ A/cm}^2$ ; 2 -  $0,075 \text{ A/cm}^2$ ; 3-6 -  $0,15 \text{ A/cm}^2$ ; 1,2,-3,5 - галогенідно-оксидний електроліт  $\text{NaCl-KCl-}2,5 \text{ моль. \% Na}_2\text{WO}_4\text{-}0,35 \text{ моль. \% NaPO}_3$ ; 4,6 - оксидний електроліт  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}7,5 \text{ моль. \% Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$

3.5. *Управління структурою покриття реверсним режимом осадження.* Профілометричні дослідження показали, що у міру потовщення осаду відбувається перетворення дрібнокристалічного рівномірного за розмірами зерен осаду на грубіший. Велику кристалічну структуру спробували здрібнити застосуванням реверсного режиму ведення електролізу. Відношення тривалості катодного й анодного періодів змінювали у межах  $15\text{-}50$ , тривалість анодного періоду –  $0,5\text{-}3,0 \text{ с}$ , щільність його струму –  $0,2\text{-}0,5 \text{ A/cm}^2$ . Для електроліту  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}5 \text{ моль. \% NaPO}_3$  за

температури 1173 К оптимальними є:  $i_k = 0,15 \text{ A/cm}^2$ ,  $i_a = 0,30 \text{ A/cm}^2$ ,  $\tau_k = 25 \text{ с}$ ;  $\tau_a = 1,5 \text{ с}$ . В результаті на катоді вдалося одержати порівняно гладкі покриття товщиною до 0,5 мм.

#### Висновки

1. Заміна повітряної атмосфери на інертну не впливає на структуру та розміри зерен осадів під час електролізу вольфраматно-молібдатних ванн. Уведення діоксиду вуглецю до атмосфери над цими розплавами призводить до здрібнення зерна осаду, переродження осаду на порошок і співосадження порошків вуглецю з металом. Здрібнення структури осадів за дії атмосфери діоксиду вуглецю дозволяє значно збільшити мікротвердість і товщину осаду.

2. Накладення катодних імпульсів струму до  $30 \text{ A/cm}^2$  під час електроосадження молибдену та

вольфраму з вольфраматно-молібдатних розплавів на власну і чужорідну основи не порушує епітаксіального осадження. Умовою його виконання є неповне збіднення прикатодного шару дімерними йонами. На чужорідній основі накладення початкового імпульсу призводить до зменшення розмірів зерен і деякого збільшення мікротвердості осаду.

3. Здійснено електроосадження вольфрамових і молибденових покриття з галогенідно-оксидних та оксидних розплавів та вивчено вплив умов електролізу на фізико-механічні властивості осадів.

4. Застосування реверсного режиму осадження дозволяє одержувати покриття товщиною до 0,5 мм з дрібною структурою.

### Бібліографічний список

1. **Malyshev, V. V.** Chemistry and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melts [Text] / V. V. Malyshev, A. I. Gab, N. N. Uskova, V. V. Soloviev // Molten Salts. Bulletin. – 2004. – No. 2. – Pp. 1-10.
2. **Malyshev, V.** Molybdenum Electrometallurgical Processes in Ionic Melts [Text] / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // Materials and Manufacturing Processes. – 2008. – Vol. 23, Issue 8. – Pp. 748-751.
3. **Gologan V. F.** On the Role of Variable Components of the Current in the Deposition of Galvanic Coatings [Text] / V. F. Gologan, Zh. I. Bobanova, M. K. Bologa // Int. J. of Research Studies in Science, Engineering and Technology. – 2016. – Vol. 3, Issue 11. – Pp. 6-10.
4. **Dini, J. W.** Electrodeposition. The Materials Science of Coatings and Substrates [Text] / J. W. Dini. – New Jersey. USA: Noyes Publications, 1993. – 378 p.
5. **Малишев, В. В.** Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VI А груп і їх сполук в йонних розплавах [Текст] / В. В. Малишев. – Київ : Видавництво Університету «Україна», 2004. – 326 с.
6. **Вайнштейн, Б. К.** Современная кристаллография. Том 1. Симметрия кристаллов, методы структурной кристаллографии [Текст] / Б. К. Вайнштейн. – М. : Наука, 1979. – 384 с.
7. **Свойства, получение и применение тугоплавких соединений** [Текст] / Под ред. Т. Я. Косолаповой. – М. : Металлургия, 1986. – 928 с.
8. **Махасоев, М. В.** Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем [Текст] / М. В. Махасоев, Ф. Г. Алексеев, В. И. Луцк. – Новосибирск : Наука, 1978. – 320 с.

**МАЛЫШЕВ Виктор Владимирович**, доктор технических наук, директор инженерно-технологического института, университет «Украина» (Київ, Україна). E-mail: victor.malyshev.igic@gmail.com

**ШАХНИН Дмитрий Борисович**, кандидат химических наук, доцент кафедры современной инженерии и нанотехнологий, университет «Украина» (Київ, Україна). E-mail: shakhnin@ukr.net

**КОСЕНКО Виктория Николаевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Україна). E-mail: k.vic.nik@gmail.com

**ВОДЕННИКОВА Оксана Сергеевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Україна). E-mail: oks2805@mail.ru

**КАРПЕНКО Анна Владимировна**, ассистент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Україна). E-mail: abkarpenko\_77@meta.ua

**ГОЛЕВ Евгений Александрович**, аспирант кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Україна). E-mail: admin@zgia.zp.ua

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ ПОКРЫТИЙ В ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛИБДАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Експериментально подобраны способы управления (состав атмосферы над электролитной ванной, применение нестационарных токовых режимов, условия и параметры электролиза) структурой молибденовых і вольфрамовых покрытий в вольфраматно-молибдатных расплавах.

Ключевые слова: молибден, вольфрам, покрытие, структура, атмосфера, режим электролиза, условия электролиза

**MALYSHEV Viktor**, Doctor of Technical Sciences, Director of Engineering-Technological Institute, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: victor.malyshev.igic@gmail.com

**SHAKHNIN Dmytro**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Modern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: shakhnin@ukr.net

**KOSENKO Viktoria**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: k.vic.nik@gmail.com

**VODENNIKOVA Oksana**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: oksi2805@mail.ru

**KARPENKO Ann**, Asistent of Metallurgy Department, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: abkarpenko\_77@meta.ua

**GOLEV Eugenius**, Graduate Student of Metallurgical Department, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: admin@zgia.zp.ua

### EXPERIMENTAL METHODS OF CONTROL BY COVERAGE STRUCTURE IN TUNGSTATE-MOLYBDATE FUSIONS

The methods of control (composition of atmosphere above electrolytic bath, application of the non-stationary current modes, conditions and parameters of electrolysis by a structure of molybdenum and tungsten coverages in tungstate-molybdate fusions are experimentally extracted.

Keywords: molybdenum, tungsten, coverage, structure, atmosphere, mode of electrolysis, conditions of electrolysis

Стаття надійшла до редакції 13.05.2017 р.  
Рецензент, проф. О.П. Крупа

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука  
<http://www.zgia.zp.ua>